

УДК 547.729.7.841

**РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ
В РАСТВОРЕ*****Рахманкулов Д. Л., Злотский С. С., Зорин В. В.,
Имашев У. Б., Караханов Р. А.***

Обобщены результаты экспериментального изучения жидкофазных радикально-цепных превращений ацеталей. Обсуждены факторы, которые влияют на скорость образования, строение и свойства свободных радикалов, генерируемых из циклических и линейных ацеталей. Основное внимание уделено кинетике и механизму превращений моно- и диалкоксиялкильных радикалов в растворе. Рассмотрена связь между строением ацеталей и их реакционной способностью по отношению к радикалам различной природы. Приведены данные, иллюстрирующие возможность использования гомолитических жидкофазных реакций ацеталей в органическом синтезе.

Библиография — 77 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 1463 |
| II. Строение радикалов, генерируемых из циклических и линейных ацеталей | 1464 |
| III. Реакционная способность ацеталей по отношению к радикалам различной природы | 1469 |
| IV. Кинетика и механизм гомолитических жидкофазных реакций ацеталей | 1475 |
| V. Радикальное присоединение ацеталей к терминальным олефинам | 1485 |

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние десять — пятнадцать лет получено много интересных данных по химии гомолитических жидкофазных реакций 1,3-диоксацикланов, которые частично описаны в обзоре [1]. Это направление получило затем широкое развитие в химии ацеталей, и приведенные в [1] результаты уже не отражают успехов, достигнутых при изучении радикально-цепных превращений 1,1-диалкоксиялкканов, 1,3-диоксацикланов и родственных соединений.

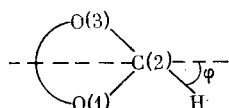
Как известно, ацетали и их гетероаналоги успешно применяются в синтезе разнообразных органических соединений, а также широко используются в качестве растворителей, пластификаторов для полимерных материалов и т. д. Кроме того, линейные и циклические ацетали часто являются объектом для изучения теоретических проблем органической химии, которые связаны с взаимным влиянием двух атомов кислорода, разделенных атомом углерода. Актуальность систематизации и обобщения данных о радикальных превращениях ацеталей в жидкой фазе обусловлена и тем, что эти реакции могут лечь в основу промышленных процессов получения сложных эфиров, эфиров галогенгидринов, теломерных ацеталей и т. д. на основе дешевых и доступных нефтехимических продуктов.

В число задач настоящего обзора входит обсуждение результатов исследований радикально-цепных превращений ацеталей, анализ факторов, определяющих реакционную способность ацеталей, и оценка перспективности использования гомолитических реакций ацеталей для

органического синтеза. Поскольку экспериментальные данные по жидкофазному окислению кислородсодержащих органических соединений, в частности ацеталей, весьма обширны и требуют отдельной систематизации и обсуждения, в настоящем обзоре они не рассматриваются.

II. СТРОЕНИЕ РАДИКАЛОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ЛИНЕЙНЫХ АЦЕТАЛЕЙ

Образование и пространственное строение моно- и диалкоксиалкильных радикалов, генерируемых из линейных и циклических ацеталей, исследовались методом ЭПР-спектроскопии [2—13]. Путем анализа констант СТВ неспаренного электрона с α -атомом водорода $a(\alpha\text{-H})$ установлено [2—4, 11], что в циклических системах по мере уменьшения размера кольца увеличивается отклонение связей трехвалентного атома углерода в диалкоксиалкильных радикалах от плоской структуры, характерной для алкильных и циклоалкильных радикалов. Этот же эффект отмечен в работе [13], где в рамках расширенного метода Хюккеля рассчитаны для трехвалентного атома углерода углы φ , которые характеризуют степень отклонения связи C-H от плоскости, образованной связями O(1)—C(2) и C(2)—O(3), в циклических моно- и диалкоксиалкильных радикалах:



В 1,3-диокса-2-циклогексильном радикале угол φ должен составлять 15° , а в 1,3-диокса-2-циклопентильном $20\text{--}25^\circ$. Зависимость $a(\alpha\text{-H})$ от φ может быть аппроксимирована уравнением прямой линии вида: $a(\alpha\text{-H}) = -23,1 + 1,44 \varphi$ [13].

В работах [8, 11] выявлена связь между строением и селективностью (z) образования циклических диалкоксиалкильных радикалов (табл. 1):

$$z = \left(\frac{[N]}{[M]} \right)_{\dot{\text{N}}\text{H}_2} / \left(\frac{[N]}{[M]} \right)_{\dot{\text{O}}\text{H}}$$

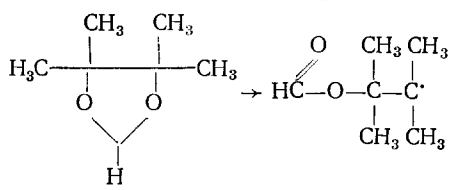
где N — диалкоксиалкильный радикал, M — алкоксиалкильный радикал $([N]/[M])_{\dot{\text{N}}\text{H}_2}$ и $([N]/[M])_{\dot{\text{O}}\text{H}}$ — отношения концентраций ди- и моноалкоксиальных радикалов, возникающих из ацеталей под действием радикалов $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ и $\dot{\text{O}}\text{H}$ соответственно.

Показано (табл. 1), что при действии на ацеталь атакующих радикалов разных типов (гидроксильных $\dot{\text{O}}\text{H}$ и аминильных $\dot{\text{N}}\text{H}_2$) в обоих случаях наблюдается (с учетом числа активных атомов водорода) преимущественно образование 1,3-диокса-2-циклоалкильных радикалов [8]. Это свидетельствует о том, что отрыв атома водорода от метиленовой или метиновой группы, расположенной между двумя атомами кислорода, происходит предпочтительнее, чем из любых других положений в молекуле. Введение метильной группы во второе или четвертое положение облегчает образование соответствующих ди- и моноалкоксициклоалкильных радикалов (табл. 1); более ярко это выражено в случае аминильных радикалов [14].

При рассмотрении поведения циклических формалей видно, что различие в величинах констант скорости гомолитического разрыва неэквивалентных углерод-водородных связей наиболее значительно в 1,3-диоксолане (табл. 1). Отклонение от плоской структуры в радикалах (IX),

(XIX) и (XXIV) примерно одинаково, и скорости их образования в реакциях с $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ не должны существенно различаться; в то же время, если в радикалах (XVIII) и (XXIII) величины $a(\alpha\text{-H})$ отрицательны и составляют $-1,0$ и $-4,2$ Э соответственно [2], то для (VIII) получено $a(\alpha\text{-H}) = 21,5\text{Э}$ [2, 8], т. е. в (VIII) орбиталь неспаренного электрона в большей степени вовлечена в «частичную» sp^3 -гибридизацию. На этом основании в работе [8] сделано предположение о том, что переходное состояние в реакции отрыва атома водорода активными радикалами ($\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$) легче достигается при гомолизе связи $\text{C}(2)\text{—H}$ в соединении (I), чем в (V) и (VII). С этих позиций успешно объяснено понижение селективности z при переходе от пяти- ($z=2,5$) к шести- ($z=2$) и семизвенным ($z=1,3$) 1,3-диоксацикланам [8]. Этот эффект также обуславливает несколько большую селективность ($z \approx 3$) образования моноалкоксиалкильного радикала (XVI) по сравнению с циклоалкильным (XVII) в случае кеталей (VI), где разница в прочностях углерод-водородных связей и в геометрии образующихся радикалов в 1,3-диоксациклановом и циклопентановом фрагментах весьма значительна.

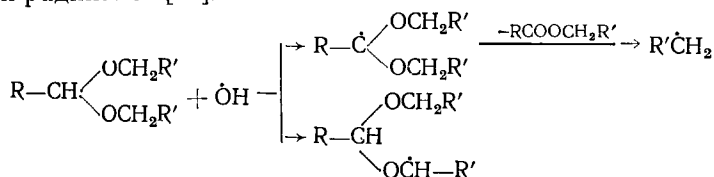
В спектрах ЭПР исследованных ацеталей (I)—(VII) не обнаружено сигналов, которые можно было бы отнести к ациклическим ацилоксиалкильным радикалам [2, 3, 8]. Однако при $30\text{—}50^\circ\text{C}$, а также в случае, когда перегруппировка циклических диалкоксиалкильных радикалов сопровождается образованием третичных ацилоксиалкильных радикалов, сигналы последних наблюдаются в спектрах ЭПР [11]:



Аналогичные наблюдения сделаны в работе [12], где генерацию радикалов осуществляли фотолитическим разложением перекиси трет-бутила.

Следовательно, циклические диалкоксиалкильные радикалы при относительно низких температурах не превращаются в линейные ацилоксиалкильные. Эта перегруппировка заметно проходит при температурах выше 60° и обуславливает образование соответствующих ациклических продуктов в реакциях изомеризации, присоединения и теломеризации циклических ацеталей [1].

В результате изучения строения и селективности образования радикалов из 1,1-диалкоксиалканов (линейных ацеталей) [8] установлено, что под действием гидроксильных радикалов одновременно образуются моно- и диалкоксиалкильные и алкильные радикалы (табл. 2). Последние образуются в результате распада малоустойчивых линейных диалкоксиалкильных радикалов [12].



При переходе от формалей (XXV)—(XXVIII) к ацеталям (XXIX)—(XXX) селективность образования диалкоксиалкильных радикалов не-

ТАБЛИЦА 1

Спектроскопические константы, относительные стационарные концентрации (ε) и селективность образования (z) радикалов, генерируемых из 1,3-диоксацикланов (I) — (VII) под действием радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ [8]

| Номер 1,3-дио- ксаци- клана | 1,3-диоксациклан (ДН) | Номер радика- ла | Радикалы ($\dot{\text{D}}$) | $a(\alpha\text{-H}), \%$ | $a(\beta\text{-H}), \%$ | $a(\gamma\text{-H}), \%$ | g-фактор | $\varepsilon = [\text{N}]/[\text{M}]$ | | $z = \left(\frac{\text{N}}{\text{M}}\right)_{\dot{\text{N}}\text{H}_2} / \left(\frac{\text{N}}{\text{M}}\right)_{\dot{\text{O}}\text{H}}$ |
|--------------------------------------|--|------------------------|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|---------------------------------------|----------------------------|---|
| | | | | | | | | $\dot{\text{O}}\text{H}$ | $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ | |
| (I) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | VIII | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{CH}$ | 21,5 (д) | — | 1,4 (кв) | 2,0032 | 2,0 | 5,0 | 2,5 |
| | | IX | $\dot{\text{O}}\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$ | 11,4 (д) | 27,2 (т) | 1,5 (т) | 2,0032 | 1,0 | 1,0 | |
| (II) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | X | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{CH}$ | 22,0 (д) | — | 1,5 (кв) | 2,0032 | 3,0 | 5,0 | 2,5 |
| | | XI | $\dot{\text{O}}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | — | 19,8 (кв) | 1,0 (т) | 2,0030 | 1,5 | 1,0 | |
| | | XII | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2$ | 11,4 (д) | 26,4 (кв) | 1,4 (м) | 2,0032 | 1,0 | * | |
| (III) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$ | XIII | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\dot{\text{O}}\text{CHCH}_3$ | — | 13,5 (кв) | 1,0 (м) | 2,0030 | 4,0 | 5,0 | 2,5 |
| | | XIV | $\dot{\text{O}}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$ | — | 22,5 (кв) | — | 2,0030 | 2,0 | 1,0 | |
| | | XV | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{HOCHCH}_3$ | 11,4 (д) | 23,5 (кв) | — | 2,0030 | 1,0 | * | |
| (IV) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | XVI | $\dot{\text{O}}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | — | 20,5 (кв) | — | 2,0031 | 1,0 | 3,0 | 3,0 |
| | | | | | 28,0 (кв) | — | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|-------|---|-------|--|----------|-----------|---------|--------|-----|-----|-----|
| | | XVII | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ | 21,7 (д) | 37,0 (кв) | 0,5 | 2,0029 | 1,0 | 1,0 | |
| (V) | $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}$ | XVIII | $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}$ | 1,0 (д) | — | — | 2,0030 | 2,0 | 4,0 | |
| | | XIX | $\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2$ | 16,6 (д) | 47,5 (т) | 1,6 (т) | 2,0031 | 1,0 | 1,0 | 2,0 |
| (VI) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}\dot{\text{H}}\text{CH}_3$ | XX | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}\dot{\text{S}}\text{H}_3$ | — | 14,2 (кв) | — | 2,0029 | 3,0 | 6,0 | |
| | | XXI | $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ | — | 49,5 (т) | 0,5 (д) | 2,0030 | 1,0 | 1,0 | |
| | | | $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ | — | 23,2 (кв) | — | — | — | — | 2,0 |
| | | XXII | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOCHCH}_3$ | 10,4 (д) | 31,2 (т) | 0,5 (д) | 2,0031 | 1,0 | * | |
| (VII) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}$ | XXIII | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}$ | 4,2 (д) | — | 1,0 (м) | 2,0030 | 1,0 | 2,0 | |
| | | XXVI | $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | 17,2 (д) | 25,2 (т) | — | 2,0028 | 1,0 | 1,5 | 1,3 |

Примечание: д — дублет, т — триплет, кв — квинтет, м — мультиплет; в качестве источника радикалов $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ в работах [8, 11] использовали редокс-системы $\text{Ti(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Ti(III)} + \text{NH}_2\text{OH}$; * — сигнал радикала в спектре ЭПР на уровне шумов.

ТАБЛИЦА 2

Спектроскопические константы и относительное содержание радикалов, генерируемых из 1,1-диалкоксиалканов, под действием OH и $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ -радикалов [9]

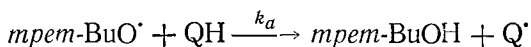
| Номер 1,1-диалкоксиалкана | 1,1-Диалкоксиалканы | Номер радикала | Радикал | $a(\alpha\text{-H})$, э | $a(\beta\text{-H})$, э | $a(\gamma\text{-H})$, э | $\frac{[\text{N}]:[\text{Alk}]}{[\text{M}]:[\text{Alk}]}$, [Alk]* |
|---------------------------|---|----------------|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|---|
| (XXV) | $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ | (XXXI) | $\text{H}\dot{\text{C}}(\text{OCH}_3)_2$ | 13,4 (д) | — | 0,9 (сп) | 2,0 |
| | | (XXXII) | $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 17,9 (т) | — | 0,9 (т) | 9,0 |
| | | (XXXIII) | $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | 23,0 (кв) | — | — | 1,0 |
| (XXVI) | $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | (XXXIV) | $\text{H}\dot{\text{C}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ | 11,7 (д) | — | 0,8 (м) | 2,0 |
| | | (XXXV) | $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 14,7 (д) | 23,0 (д) | 0,8 (т) | 2,0 |
| | | (XXXVI) | $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 22,4 (т) | 26,9 (д) | — | 1,0 |
| (XXVII) | $\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ | (XXXVII) | $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ | 10,5 (д) | — | 0,8 (м) | 1,0 |
| | | (XXXVIII) | $\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ | 14,4 (д) | 21,0 (т) | 0,8 (м) | 14,0 |
| | | (XXXIX) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 22,0 (т) | 27,9 (т) | 0,8 (м) | 1,0 |
| (XXVIII) | $\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ | (XL) | $\text{H}\dot{\text{C}}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 10,6 (д) | — | 0,7 (т) | 0,5 |
| | | (XLI) | $\text{CH}_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]\text{O}\dot{\text{C}}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ | — | 20,8 (м) | 0,7 (т) | 2,3 |
| | | (XLII) | $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ | 21,5 (д) | 24,9 (м) | — | 1,0 |
| (XXIX) | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ | (XLIII) | $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OCH}_3)_2$ | — | 14,8 (д) | 0,8 (сп) | 2,0 |
| | | (XLIV) | $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 17,5 (т) | — | 0,5 (д) | 14,0 |
| | | (XLV) | $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ | 23,0 (кв) | — | — | 1,0 |
| (XXX) | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ | (XLVI) | $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ | — | 14,2 (д) | 0,8 (м) | 12,0 |
| | | (XLVII) | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ | 14,4 (т) | 20,8 (т) | 0,8 (м) | 12,0 |
| | | (XLVIII) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | 20,0 (т) | 27,9 (т) | 0,8 (м) | 1,0 |

* Величина концентраций ди-(N) и моноалкоксиалкильных (M) радикалов по отношению к концентрации алкильных радикалов (Alk).

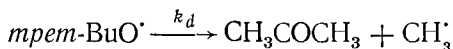
сколько возрастает. Отмечено, что при взаимодействии диэтоксиметана (XXVI) с менее активными, чем $\dot{\text{O}}\text{H}$, радикалами $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ селективность реакции образования диэтоксиметильных радикалов увеличивается в ~ 2 раза [9]. В ряду формалей (XXV) — (XXVIII) по мере увеличения размера и разветвленности алкоксильного заместителя относительная интенсивность сигналов в спектрах ЭПР алкильных (XXXIII), (XXXVI), (XXXIX), (XII) радикалов возрастает, что объясняется увеличением их устойчивости. Концентрация алкильных радикалов, генерируемых из ацеталей (XXIX), (XXX) ниже, чем в случае формалей (XXV), (XXVII) (табл. 2). Это связано с меньшей скоростью перегруппировки третичных диалкоксиалкильных радикалов по сравнению со вторичными, на что также указывают данные работы [13].

III. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦЕТАЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИКАЛАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Имеющиеся в литературе данные по активности ацеталей в реакциях с радикалами различной природы в основном получены методами конструирующих реакций. В работах [15—17] изучена относительная активность линейных, циклических и линейно-циклических ацеталей по отношению к *трет*-бутоксильным радикалам и определены парциальные вклады отдельных углеводородных групп. В табл. 3 суммированы значения параметра k_a/k_d для линейных [15], линейно-циклических [16] и циклических [17] ацеталей; k_a , л/моль·с — константа скорости отрыва атома водорода от молекулы субстрата *трет*-бутоксильным радикалом



k_d , с⁻¹ — константа скорости фрагментации *трет*-бутоксильного радикала



Анализ значений параметра k_a/k_d , проведенный в работах [15—17] по аддитивной схеме, показал, что относительная парциальная константа скорости отрыва атома водорода от метиленовой группы, находящейся в углеводородной цепи, при 130° равна 0,07—0,15 моль/л; для метиленовой группы $\text{OCH}(\text{CH}_3)$ она составляет $\sim 2,6$ л/моль. Оцененная в работе [15] энергия активации реакции отрыва атома водорода от 1,1-диалкоксиалканов *трет*-бутоксильными радикалами лежит в пределах 6,5—8,5 ккал/моль.

В результате сравнения реакционной способности линейно-циклических ацеталей ряда 2-алкокситетрагидропиранов (XCII) — (XCVI), (XCIX) — (СП) и ряда 2-алкокситетрагидрофуранов (CIII) — (CVI) установлено, что различия в активности в этих рядах определяются парциальным вкладом алкоксильных заместителей [16]. Парциальный вклад (k_a/k_d) фрагментов при 130° [16] составляет для $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \simeq \simeq 1,7$ л/моль, для $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \simeq 2,8\text{—}3,0$ л/моль, для $\text{CH}_3\text{O} \simeq \simeq 0,3$ л/моль.

Пятизвенные 2-алкоксиоксацикланы активнее соответствующих шестизвенных. Аналогично влияние размера цикла в ряду циклических эфиров, циклических ацеталей [17] и их гетероаналогов [11]. Энергия активации реакции отрыва атома водорода от 2-алкоксиоксациклоалканов по данным [16] составляет $\sim 7,0$ ккал/моль.

Приведенные в работах [15—17] результаты (табл. 3) указывают, что отрыв атома водорода от атома углерода, смежного с двумя атомами кислорода, происходит наиболее селективно в случае циклических

ТАБЛИЦА 3

Значения параметров k_d/k_p для ацеталей (130° С, растворитель — хлорбензол) [15—17]

| Номер ацетали | Ацеталь | k_d/k_p , л/моль | Номер ацетали | Ацеталь | k_d/k_p , л/моль |
|---------------|---------------------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------|
| (XXVII) | $(C_8H_7O)_2CH_2$ | 2,3 | (I) | $CH_2CH_2OCH_2O$ | 5,2 |
| (XLIX) | $(C_4H_9O)_2CH_2$ | 2,6 | (LXXVI) | $CH_2CH_2OCH(CH_3)O$ | 6,1 |
| (L) | $(C_6H_{11}O)_2CH_2$ | 2,8 | (LXXVII) | $CH_2CH_2OCH(CH_3)CH(CH_3)O$ | 6,3 |
| (LI) | $(ukko-C_6H_{11}O)_2CH_2$ | 5,3 | (LXXVIII) | $CH_2CH_2OCH(C_6H_{11})O$ | 6,4 |
| (XXIX) | $(CH_3O)_2CHCH_3$ | 3,0 | (LXXIX) | $CH_2CH_2OCH(C_6H_5)O$ | 6,6 |
| (LII) | $(C_2H_5O)_2CHCH_3$ | 3,2 | (LXXX) | $CH_2CH_2OCH_2OCH_2O$ | 4,3 |
| (XXX) | $(C_2H_7O)_2CHCH_3$ | 3,4 | (LXXXI) | $CH_2CH_2OCH_2OCH(CH_3)O$ | 2,7 |
| (LIII) | $(C_4H_9O)_2CHCH_3$ | 3,7 | (LXXXII) | $CH_2CH_2OCH_2OCH(C_6H_5)O$ | 2,8 |
| (LIV) | $(C_6H_{11}O)_2CHCH_3$ | 4,0 | (VII) | $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2O$ | 1,9 |
| (LV) | $(C_6H_{13}O)_2CHCH_3$ | 4,3 | (LXXXIII) | $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)O$ | 3,1 |
| (LVI) | $(CH_3O)_2CH-C_6H_7$ | 3,8 | (LXXXIV) | $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH(C_6H_5)O$ | 3,6 |
| (LVII) | $(C_2H_5O)_2CH-C_6H_7$ | 4,0 | (LXXXV) | $CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2OCH(CH_3)O$ | 3,0 |
| (LVIII) | $(C_2H_7O)_2CH-C_6H_7$ | 4,2 | (LXXXVI) | $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2O$ | 0,7 |
| (LIX) | $(C_4H_9O)_2CH-C_6H_7$ | 4,4 | (LXXXVII) | $CH_2C(C_6H_5)_2CH_2OCH(C_6H_5)O$ | 2,9 |
| (LX) | $(C_6H_{11}O)_2CH-C_6H_7$ | 4,6 | (LXXXVIII) | $CH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2OCH_2O$ | 2,2 |

| | | | | | |
|-----------|--|------|----------|---|------|
| (LXXXIII) | $(\mu_{30}\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}_2$ | 4, 6 | (XC) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | 5, 3 |
| (LXI) | $(\mu_{30}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}_2$ | 2, 0 | (XCXXXI) | $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2$ | 1, 4 |
| (LXII) | $(\mu_{30}\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CH}_2$ | 2, 3 | (XCI) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ | 1, 2 |
| (LXIII) | $(\mu_{30}\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 2, 9 | (XCII) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{OCH}_3$ | 1, 4 |
| (X) | $(\mu_{30}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 3, 2 | (XCIII) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_3\text{H}_7$ | 1, 8 |
| (XVI) | $(\mu_{30}\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ | 3, 5 | (XCIV) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOCCH}(\text{CH}_3)_2$ | 2, 0 |
| (XVII) | $(\mu_{30}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$ | 3, 8 | (XCV) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_6\text{H}_{11}$ | 2, 6 |
| (XVIII) | $(\mu_{30}\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2, 9 | (XCVI) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_4\text{H}_9$ | 1, 9 |
| (XIX) | $(\mu_{30}\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 3, 2 | (XCVII) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0, 2 |
| (XX) | $(\mu_{30}\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CH}-\text{OH}(\text{CH}_3)_2$ | 3, 5 | (XCVIII) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ | 0, 8 |
| (XXI) | $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2, 9 | (XCIX) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_6\text{H}_{17}$ | 3, 2 |
| (XXII) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 3, 2 | (C) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}(\text{C}_6\text{H}_{11}, \text{-atom})$ | 3, 1 |
| (XXIII) | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 3, 5 | (CI) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-mer}$ | 1, 8 |
| (XXIV) | $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 3, 7 | (CII) | $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}]_2(\text{CH}_3)_2$ | 4, 6 |
| (XXV) | $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 4, 0 | (CIII) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_6\text{H}_{11}$ | 3, 0 |
| | | | (CIV) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_6\text{H}_{17}$ | 4, 4 |
| | | | (CV) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}-\text{C}_4\text{H}_9\text{-mer}$ | 2, 9 |
| | | | (CVI) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOC}_6\text{H}_{11}$ | 5, 2 |

ТАБЛИЦА 4

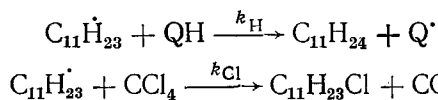
Отношение констант скоростей отрыва атома водорода от ацеталей и атома хлора от CCl_4 ($k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$) ундецильными радикалами (80°) [18, 19]

| Номер ацеталей | Ацеталь (АН) | $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$ | Номер ацеталей | Ацеталь (АН) | $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$ |
|----------------|--|------------------------------|----------------|---|------------------------------|
| (XXV) | $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ | 0,14 | (XCVII) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 0,01* |
| (XXVI) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$ | 0,17 | (CVII) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 0,02 |
| (XXVII) | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}_2$ | 0,20 | (CVIII) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 0,03 |
| (LIX) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$ | 0,24 | (CIX) | CH_3COOH | 0,02 |
| (XXVIII) | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{CH}_2$ | 0,16 | (CX) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | 0,02 |
| (LXI) | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ | 0,18 | (CXI) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | 0,02 |
| (LXII) | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ | 0,22 | (CXII) | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3$ | 0,11 |
| (LI) | $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CH}_2$ | 0,57 | (CXIII) | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ | 0,15 |
| (XXIX) | $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 0,31 | (I) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | 0,70 |
| (LII) | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 0,37 | (CXIV) | $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ | 0,98 |
| (XXX) | $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 0,40 | (CXV) | $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | 0,22 |
| (III) | $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 0,44 | (CXVI) | $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}$ | 0,35 |
| (IV) | $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | 0,48 | (XXXII) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}$ | 0,36 |
| (XIII) | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{CHCH}_3$ | 0,32 | (VII) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | 0,35 |
| (XIV) | $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{O}]_2\text{CHCH}_3$ | 0,35 | (CXVI) | $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O}$ | 0,54 |

* По данным [23].

ацеталей и менее селективно — в случае линейных. 2-Алкоксиоксациклоалканы занимают промежуточное положение.

В работах [18, 19] определены величины параметра $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$ (k_{H} и k_{Cl} , л/моль·с — константы скорости отрыва радикалом атома водорода от молекулы субстрата и атома хлора от CCl_4 соответственно):



Эти величины характеризуют реакционную способность ацеталей по отношению к ундецильным радикалам (табл. 4). Приведенные результаты показывают, что циклические и линейные ацетали на порядок и более превосходят по реакционной способности алкилбензолы (XCVII), (CVII), (CVIII) и карбоновые кислоты (CX), (CXI).

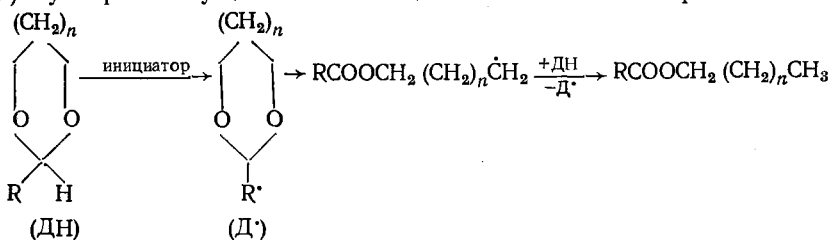
С увеличением длины алкоксильного заместителя в 1,1-диалкоксиалканах и при введении алкильной группы к атому углерода, смежному с двумя атомами кислорода, величина $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$ возрастает. Указывается [18], что 1,1-диалкоксиэтаны (XXIX), (LII), (XXX), (LIII) в ~2 раза активнее соответствующих формалей (XXV), (XXVI), (XXVII), (XIX). Последнее свидетельствует о том, что метильная группа увеличивает активность С—Н-связи третичного атома углерода в ацеталях по сравнению со вторичными OCH_2O -связями в формалях. 1,1-Диалкоксиалканы (LXIII), (LXIV), содержащие изоалкоксильные заместители, несколько уступают по активности ацеталам (XXX), (III) с алкоксильными группами нормального строения. В работе [18] приведены относительные константы скорости отрыва атома водорода ундецильными радикалами от различных по прочности С—Н-связей в 1,1-диалкоксиалканах (табл. 5) [18].

ТАБЛИЦА 5

Значения относительных парциальных констант скорости отрыва атома водорода ундецильными радикалами при 80° для ОН-связей в 1,1-диалкоксиалканах [18]

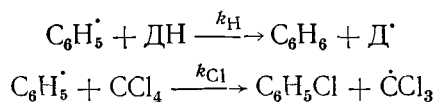
| Тип связей | $k_H/k_{Cl} \cdot 10^2$ | Тип связей | $k_H/k_{Cl} \cdot 10^2$ |
|--|-------------------------|---|-------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{H} \\ \diagdown \\ -\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{H} \end{array}$ | 1,0 1,2 1,7 | $\begin{array}{c} \text{RO} \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{RO} \\ \diagup \\ \text{RO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{RO}-\text{H} \end{array}$ | 3,0 25,0 |

По возрастанию активности в зависимости от размера цикла 1,3-диоксаикланы располагаются в ряд: 1,3-диоксаиклогексаны (CXV), (CXVI), (XXXII) < 1,3-диоксаиклогептаны (VII), (CXVII) < 1,3-диоксаиклопентаны (I), (CXIV) [19]. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными [24] о влиянии размера цикла на активность циклических ацеталей в реакции свободно-радикальной изомеризации, где в лимитирующей стадии процесса отрыв атома водорода от атома С(2) субстрата осуществляется ацилоксиалкильными радикалами.



Подобная зависимость указывает на то, что переходное состояние близко к конечным продуктам [25]. Изменение sp^3 -гибридизации атома С(2) кольца на sp^2 , происходящее в реакции отрыва атома водорода, наименее выгодно в случае шестичленного цикла, что обуславливает уменьшение величины параметра (k_H/k_{Cl}). Увеличение активности 1,3-диоксаикланов (CXIV), (CXVI), (CXVII) при введении во второе положение цикла алкильного заместителя является общим для пяти-, шести- и семизвенных ацеталей. Этот эффект менее заметен в случае 1,3-диоксаиклопентанов (I), (CXIV), чем в случае 1,3-диоксаиклогексанов (CXV), (CXVI), (XXXII), 1,3-диоксаиклогексанов (CXV), (CXVI), (XXXII) и 1,3-диоксаиклогептанов (VII), (CXVII). Последнее, по мнению авторов [19], связано с тем, что связи трехвалентного атома углерода в образующихся 2-алкил-1,3-диокса-2-циклопентильных радикалах в большей степени отклоняются от плоской структуры, чем в случае 2-алкил-1,3-диоксаиклогексильных и 2-алкил-1,3-диокса-2-цилогептильных радикалов [2, 8, 11], и стабилизация их за счет алкиального заместителя осуществляется в меньшей степени.

В работах [20, 21] методом конкурирующих реакций изучена активность линейных и циклических ацеталей по отношению к фенильным радикалам (табл. 6)



где ДН — молекула ацетала.

ТАБЛИЦА 6

Отношение констант скорости отрыва атома водорода от ацетата и атома хлора от CCl_4 ($k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$) фенольными радикалами [20, 21]

| Номер ацетата | ΔH ацетата | $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$, 80° | Номер ацетата | ΔH ацетата | $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$, 100° | $k_{\text{H}}/k_{\text{Cl}}$, 80° |
|---|--------------------|------------------------------------|---|--------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| (XXV) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ | | 2,9 | (I) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | | 11,4 | 8,5 |
| (XXVI) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2$ | | 3,1 | (XXVI) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{O}$ | | 17,8 | 13,2 |
| (XXVII) $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{CH}_2$ | | 3,5 | (CXIV) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ | | — | 13,8 |
| (XIX) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CH}_2$ | | 3,9 | (CXIX) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}$ | | — | 14,4 |
| (XXVIII) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{CH}_2$ | | 3,0 | (CXX) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$ | 19,9 | — | 14,4 |
| (XI) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCHCH}_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ | | 3,4 | (XXVII) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ | — | — | 12,8 |
| (LXII) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{CH}_2$ | | 3,8 | (CXXI) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ | — | — | 13,1 |
| (LI) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CH}_2$ | | 4,7 | (CXV) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | 4,8 | — | 3,6 |
| (XXIX) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | | 4,4 | (CXXII) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{O}$ | 7,9 | — | 5,9 |
| (LII) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | | 4,8 | (CXVI) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ | — | — | 6,4 |
| (LXXX) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | | 5,2 | (CXXIII) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}$ | — | — | 6,6 |
| (LIII) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | | 5,6 | (CXXIV) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}$ | — | — | 7,0 |
| (LIV) $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{CHCH}_3$ | | 6,6 | (CXXV) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | — | — | 5,6 |
| (LXIII) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{CHCH}_3$ | | 4,8 | (CXXVI) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]$ | — | — | 5,9 |
| (LXIV) $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCHCH}_2\text{O}]_2\text{CHCH}_3$ | | 5,2 | (CXXVII) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ | — | — | 6,8 |
| (XCVII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | | 0,3 | (VI) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | 6,5 | — | 4,8 |
| (CVII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ | | 1,1 | (CXXII) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}$ | — | — | 6,8 |
| (CVIII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ | | 1,4 | (CXXVII) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | — | — | 9,5 |
| (CXVIII) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | | 1,2 | (XXX) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ | — | — | 4,0 |
| | | | (CXVIII) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ | — | — | 2,7 |

ТАБЛИЦА 7

Значения относительных парциальных констант скорости отрыва атома водорода фенильными радикалами от С—Н-связей в 1,1-диалкоксиалканах и 1,3-диоксацикланах при 100 и 80° С [20, 21]

| Тип связи в 1,1-ди- алкоксиалкане | $(k_H/k_{Cl})^{100^\circ}$ | Тип связи в 1,3-диок- сациклане | $(k_H/k_{Cl})^{80^\circ}$ |
|---|----------------------------|---|---------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | 0,1 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{H}^* \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | 0,25 |
| ROCH_2-H | 0,1 | $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}-\text{H}$ | 0,40 |
| $\text{ROCH}(\text{CH}_3)-\text{H}$ | 0,2 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{H} \end{array}$ | 0,95 |
| $(\text{RO})_2\text{CH}-\text{H}$ | 1,2 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{H} \end{array}$ | 4,2 |
| $(\text{RO})_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{H}$ | 4,0 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{H} \end{array}$ | |

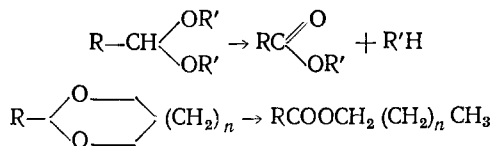
* В цикле.

Качественная картина относительной реакционной способности, а также закономерности, связанные со строением реагентов и природой заместителей, в целом не отличаются от таковых для реакции ацеталей с ундецильными радикалами.

В работах [20, 21] определены относительные парциальные константы скорости отрыва атома водорода от различных по прочности С—Н-связей в 1,1-диалкоксиалканах и в 1,3-диоксацикланах (табл. 7). Разность энергий активации реакций отрыва атома водорода от 1,3-диоксациклана и атома хлора от CCl_4 радикалом C_6H_5 составляет 3,4—4,0 ккал/моль [21].

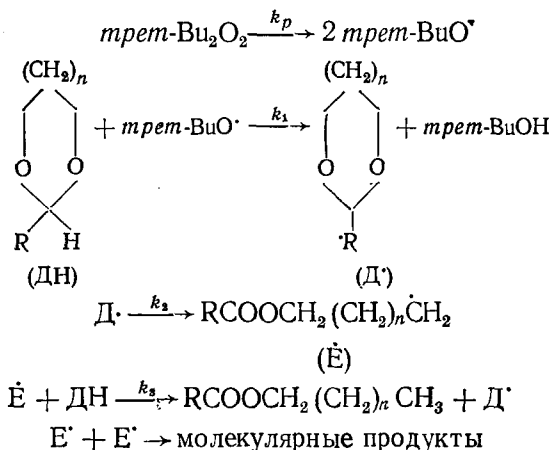
IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ АЦЕТАЛЕЙ

Образование сложных эфиров в присутствии радикальных инициаторов является общей реакцией для линейных и циклических ацеталей [1, 22—27]:

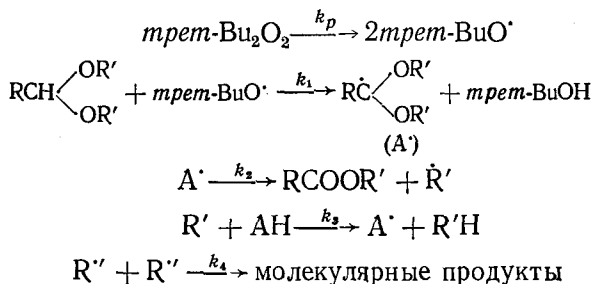


Это обусловлено большей по сравнению с другими углеводородными связями активностью в радикальных реакциях С—Н-связей метиновой или метиленовой групп, смежных с двумя атомами кислорода. В работах [28, 29] изучалась кинетика образования продуктов, что позволило установить механизм изомеризации, включающий такую последовательность элементарных актов:

а) в случае 1,3-диоксациклоалканов (ДН)



б) в случае 1,1-диалкоксиалканов (АН)



Различие в поведении циклических и линейных ацеталей заключается в том, что циклический диалкоксциклоалкильный радикал перегруппируется в линейный ацилоксиалкильный, а α , α -диалкоксиалкильный фрагментирует с образованием сложного эфира и алкильного радикала.

Эти два пути реализуются одновременно при изомеризации линейно-циклических ацеталей 2-алкокситетрагидропиранов [30—32], где образующийся 2-алкоксиокса-2-циклогексильный радикал превращается в алкилвалерат или δ -валеролактон в результате эндо- или экзо-разрыва С—О-связей соответственно:

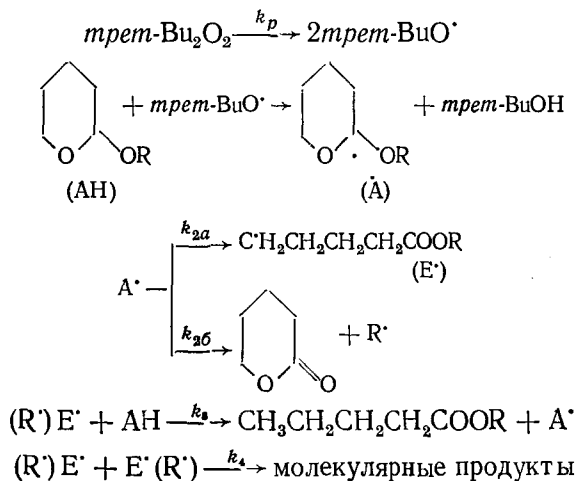


ТАБЛИЦА 8

Кинетические параметры изомеризации циклических ацеталей
 $[трет-ВизО_2] = 0,3$ моль/л [17, 23, 36]

| Номер ацетала | Ацеталь | $10^3 \cdot k_3/k_4^{1/2}$, (л/моль·с) ^{1/2} | | | |
|---------------|--------------------------------------|--|------|------|------|
| | | 120° | 130° | 140° | 150° |
| (I) | <chem>OCH2CH2OCH2</chem> | 4,3 | 5,9 | 10,2 | 15,8 |
| (LXXX) | <chem>OCH2CH2CH2OCH2</chem> | 0,66 | 1,0 | 1,49 | 2,16 |
| (VII) | <chem>OCH2CH2CH2CH2OCH2</chem> | 1,32 | 2,5 | 2,74 | 3,95 |
| (CXXXIX) | <chem>OCH2(CH2)3CH2OCH2</chem> | — | 5,6 | — | — |
| (XXXVI) | <chem>OCH2CH2OCH2CH2OCH2</chem> | — | 1,1 | — | — |
| (CXXX) | <chem>OCH2(CH2)4CH2OCH2</chem> | — | 8,0 | — | — |
| (XXVI) | <chem>OCH2CH2OCHCH3</chem> | 8,03 | 7,0 | 8,15 | 9,56 |
| (LXXXI) | <chem>OCH2CH2CH2OCHCH3</chem> | 1,26 | 1,84 | 2,72 | 5,14 |
| (XXXIII) | <chem>OCH2(CH2)2CH2CHCH3</chem> | 2,19 | 3,16 | 4,57 | 6,60 |
| (CXXI) | <chem>OCH2CH2OCHCH2CH(CH3)2</chem> | 5,01 | 7,12 | 10,0 | 14,1 |
| (LXXIX) | <chem>OCH2CH2OCHC6H5</chem> | 6,26 | 8,06 | 10,4 | 13,7 |
| (CXXXI) | <chem>OCH(CH3)CH(CH3)OCH2</chem> | 3,1 | 4,0 | 6,4 | 9,0 |
| (CXXII) | <chem>OCH(CH3)CH2CH(CH3)OCH2</chem> | 0,26 | 0,4 | 0,6 | 0,9 |
| (CXXIII) | <chem>OCH(CH3)CH2CH2(CH3)OCH2</chem> | 0,88 | 1,4 | 2,17 | 3,36 |

Различие в активности циклических соединений (табл. 8) связано с размером кольца. При рассмотрении реакционной способности этих соединений в реакции изомеризации в работе [33] учитывалось влияние трех конкурирующих факторов: степени гибридизации, напряжения кольца и полярных эффектов. Реакционная способность формалей (I), (XXX), (VII), (CXXXIX), (XXXVI), (CXXX) коррелирует со скоростью образования карбониевых ионов и разложения азосоединений [33], что в соответствии с выводами работы [34] указывает на почти полный разрыв связи в лимитирующей стадии. Отсюда следует заключить, что переходное состояние по строению ближе к продуктам, чем к исходным веществам. Атом С(2) (реакционный центр) переходит из состояния sp^3 в состояние sp^2 -гибридизации, что ослабляет влияние стерических затруднений в случае 1,3-диоксолана (I), а при протекании реакции с семи- (VII), восьми- (CXXXIX) и девятизвенными (CIIIX) структурами ослабляет трансаннулярное взаимодействие. В случае 1,3,6-триоксациклооктана (XXXVI), когда отсутствует возможность отталкивания между атомами в положениях 2 и 6, ускорения реакции не наблюдается. Реакция замедляется в случае аналога циклогексана (XXX), так как при переходе к sp^2 -гибридизации нарушается почти идеальная тетраэдрическая конфигурация.

Различия в активности циклических ацеталей (XXVI)—(XXIX), (XXXI), (XXXIII), (XXXV), (CXXI), как показано в [17, 23], определяются способностью к гомолизу С(2)—Н-связи в реакции с первичными алкильными радикалами (табл. 8). Все производные алифатических

ТАБЛИЦА 9

Изомеризация 2,4-дизамещенных 1,3-диоксацикланов [17, 37]

| Номер ацеталей | Ацеталь | k_H/k_H | | | ΔE^* , ккал/моль |
|----------------|--|-----------|-------|------|-----------------------------|
| | | 120° | 130° | 150° | |
| (CXXXIV) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ | 3,8 | 3,6 | 3,2 | 2,2 |
| (CXXXV) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ | 6,0 | 5,6 | 4,9 | 2,4 |
| (CXXXVI) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$ | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,3 |
| (CXXXVII) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ | 1,8 | 1,7 | 1,6 | 1,2 |
| (CXXXVIII) | $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHC}_6\text{H}_5$ | — | 5,0** | — | — |

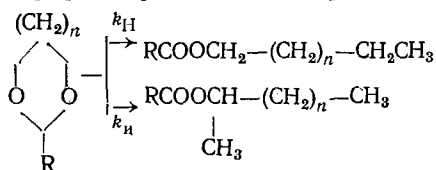
* Из работы [40], при 135° С.

** $\Delta E = E_H - E_H$.

альдегидов изомеризуются со скоростями, в 2—3 раза¹ превышающими скорости реакций изомеризации соответствующих формалей. Можно предположить, что практически одинаковое увеличение активности пяти-, шести- и семизвенных циклических ацеталей, вызванное введением метильной группы к атому С(2) в реакциях отрыва атома водорода *трет*-бутоксильными [17], ундецильными [19] и алкильными [17, 23] радикалами, обусловлено повышением энергии основного состояния; это согласуется с данными работы [33], в которой было показано, что увеличение энергии основного состояния облегчает гомолиз разрываемых связей. Незначительное увеличение реакционной способности производного бензальдегида (XXIX) объяснено в [35] неплоским строением 2-фенил-1,3-диокса-2-циклоалкильного радикала.

Уменьшение реакционной способности циклических ацеталей двувторичных гликолей (CXXXI)—(CXXXIII) (см. табл. 8) по сравнению с аналогами, не содержащими заместителей, вызвано не изменением прочности разрываемой С(2)—Н-связи, а различиями в активности радикалов, ведущих цепь [36].

2,4-Дизамещенные 1,3-диоксацикланы (табл. 9) в ходе изомеризации образуют сложные эфиры первичных и вторичных спиртов [17, 37]:



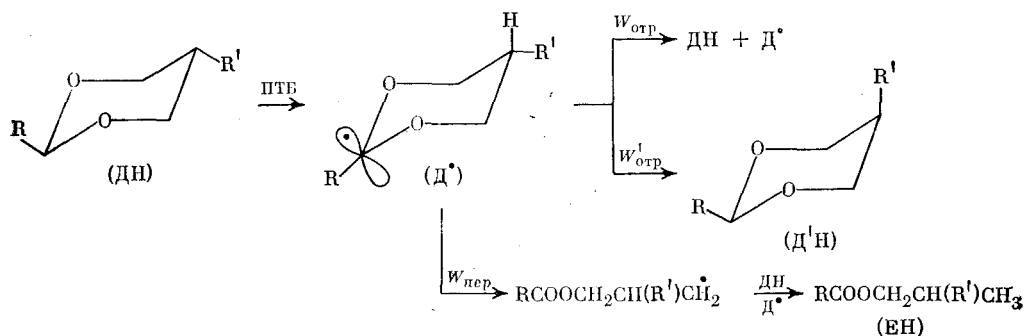
Преимущественное образование эфиров нормального строения определяется, как следует из [11, 13, 17, 37], большей скоростью образования вторичного радикала по сравнению с первичным при раскрытии кольца в циклическом радикале. Большая селективность изомеризации 1,3-диоксанов (CXXXIV), (CXXXV), (CXXXVIII) в эфиры нормального строения по сравнению с 1,3-диоксоланами (CXXXVI), (CXXXVII) связана, вероятно, с тем, что при перегруппировке шестичленного цикла переходное состояние ближе к конечным продуктам по сравнению с пятичленным [17, 37].

При изомеризации формаль первично-третичного гликоля — 4,4-диметил-1,3-диоксана под действием перекиси *трет*-бутила единственным

¹ С учетом числа активных атомов водорода.

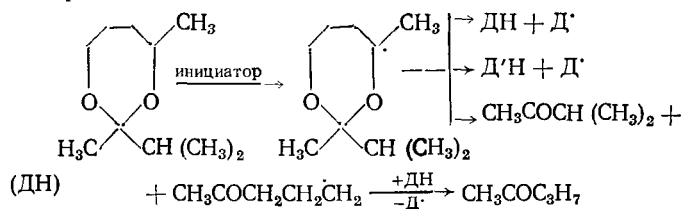
продуктом является формиат изоамилового спирта [17]. Это свидетельствует о том, что константа скорости перегруппировки циклического диалкоксиалкильного радикала в третичный формилоксалкильный радикал на порядок и более превосходит константу скорости перегруппировки в первичный радикал [13].

В работах [11, 38] установлено, что в реакции, инициируемой перекисью *трет*-бутила, индивидуальные стереоизомеры 2,5-диалкил-1,3-диоксациклогексанов наряду с образованием соответствующих сложных эфиров претерпевают конфигурационную изомеризацию:

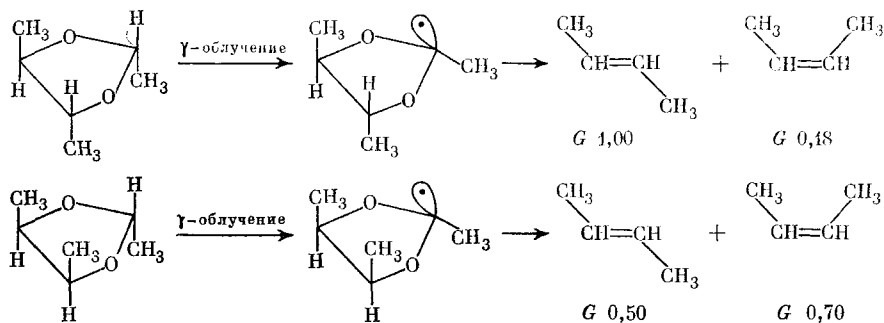


Возможен и обратный переход от стереоизомеров с экваториально-аксиальным расположением групп к изомерам с диэкваториальным расположением алкильных заместителей ($\text{D'H} \rightarrow \text{DH}$). Примечательно, что при 135°C скорость перегруппировки ($w_{\text{пер}}$) 2,5-диалкил-1,3-диокса-2-циклогексильных радикалов в 4–7 раз больше скорости эпимеризации ($w'_{\text{отр}}$).

Известна радикальная эпимеризация 1,3-диоксациклов с участием алкоксциклоалкильных радикалов. Так, в работе [39] показано, что при взаимодействии низкокипящего стереоизомера 2,4-диметил-2-изопропил-1,3-диоксациклопентана (DH) с *трет*-бутилпербензоатом при 100° образуются метилпропилкетон, метилизопропилкетон и высококипящий изомер (D'H).



Из сопоставления результатов работ [11, 38, 39] следует, что скорость деструкции цикла в случае реакции с участием диалкоксиалкильных радикалов выше. Последнее связано с тем, что перегруппировка циклического диалкоксиалкильного радикала с образованием карбоксильной группы энергетически более выгодна, чем перегруппировка циклического моноалкоксиалкильного радикала, протекающая с образованием карбонильной группы [39]. Как следует из работы [40], 1,3-диокса-2-циклопентильные радикалы, генерируемые в водной среде под действием γ -излучения, могут распадаться по согласованному механизму с одновременным разрывом двух связей. Так, при радиолитическом разложении *транс*- и *цис*-2,4,5-триметил-1,3-диоксоланов одновременно образуются *цис*- и *транс*-2-бутены (G — квантовый выход):



В случае исходного *транс*-изомера преимущественно образуется *транс*-2-бутен, а из *цис*-изомера — *цис*-2-бутен.

Направленность превращений и относительная активность 2-алкоксиоксациклоалканов (табл. 10) зависит от строения алкоксильного заме-

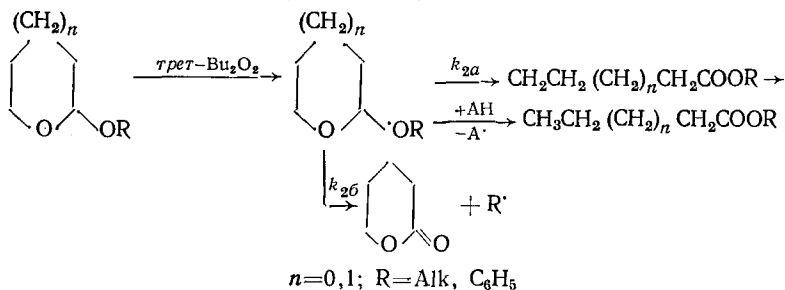
ТАБЛИЦА 10

Кинетические параметры гомолитических превращений 2-алкоксиоксациклоанов ($t = 130^\circ \text{C}$) [30]

| Номер ацетала | Ацеталь | k_{26}/k_2^* | k_{2a}/k_2 | k_{2a}/k_{26} | $10^3 k_2/k_4^{1/2}$, (л/моль·с) ^{1/2} |
|---------------|---|----------------|--------------|-----------------|---|
| (XCII) | $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHOCH}_3$ | — | 1,0 | 10,0 | 1,8 |
| (XCIV) | $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$ | 0,72 | 0,28 | 0,4 | 0,7 |
| (CI) | $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3$ | 1,0 | — | 0,4 | 0,2 |
| (XCV) | $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ | 0,55 | 0,45 | 0,8 | 1,1 |
| (CVI) | $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CHOC}_6\text{H}_{11}$ | 0,70 | 0,30 | 0,4 | 1,9 |

* $k_2 = k_{2a} + k_{26}$.

стителя и от размера цикла [30—32]. 2-Алкокситетрагидрофураны (CVI) активнее соответствующих пиранов (CV) [30].



Производные первичных спиртов (особенно метилового, (XCII)) преимущественно дают изомерные линейные сложные эфиры, в то время как производные третичных спиртов преимущественно фрагментируют с образованием δ -валеролактона [30, 32]. При прочих равных условиях соотношение эфир/лактон в случае пиранов (XCV) выше, чем в случае их пятизвенных аналогов (CVI) [30], поскольку с увеличением размера цикла скорость перегруппировки циклических диалкоксиалкильных радикалов возрастает [11, 13, 41]. Реакционная способность 2-метокситетрагидропирана (XCII) и 2-метил-1,3-диоксана (XXXI) близки; очевид-

ТАБЛИЦА 11

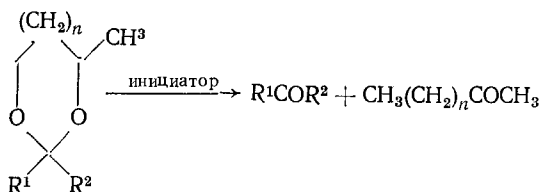
Кинетические параметры жидкофазных свободно-радикальных превращений 1,1-диалкоксиалканов $R^1CH(OR^2)_2$ в сложные эфиры R^1COOR^2 [24—26]

| Номер ацеталей | R^1 | R^2 | $10^3 k_3/k_4^{1/2}$, (л/моль·с) ^{1/2} | $\lg A_3^*/A_4^{1/2}$ | $E_3 - 0,5E_4$, ккал/моль |
|----------------|----------|----------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|
| (XXVI) | H | C_3H_5 | 0,31 | 0,61 | $7,6 \pm 0,5$ |
| (XXVII) | H | C_3H_7 | 0,32 | 4,40 | $14,6 \pm 0,3$ |
| (XXVIII) | H | <i>изо</i> - C_3H_7 | 0,34 | 6,90 | $19,2 \pm 0,8$ |
| (XLIX) | H | C_4H_9 | 0,50 | 5,90 | $16,9 \pm 0,5$ |
| (LXI) | H | <i>изо</i> - C_4H_{11} | 0,45 | 6,90 | $18,8 \pm 0,3$ |
| (L) | H | C_5H_{11} | 1,19 | 3,40 | $11,7 \pm 0,3$ |
| (LXII) | H | <i>изо</i> - C_5H_{11} | 1,01 | 3,90 | $12,8 \pm 0,3$ |
| (LI) | H | <i>цикло</i> - C_6H_{11} | 0,83 | 0,44 | $6,5 \pm 0,3$ |
| (XXIX) | CH_3 | CH_3 | 1,49 | 3,84 | $12,3 \pm 0,3$ |
| (LII) | CH_3 | C_2H_5 | 0,86 | 1,54 | $8,5 \pm 0,2$ |
| (XXX) | CH_3 | C_3H_7 | 1,17 | 1,30 | $7,8 \pm 0,3$ |
| (LIII) | CH_3 | C_4H_9 | 2,30 | 1,48 | $7,6 \pm 0,3$ |
| (LXIV) | CH_3 | <i>изо</i> - C_4H_9 | 0,23 | 2,63 | $11,4 \pm 0,2$ |
| (CXXXIX) | CH_3 | <i>втор</i> - C_4H_9 | 1,41 | 0,73 | $6,6 \pm 0,3$ |
| (LIV) | CH_3 | C_5H_{11} | 1,96 | 1,08 | $7,0 \pm 0,8$ |
| (CXL) | CH_3 | <i>изо</i> - C_5H_{11} | 1,67 | 2,80 | $10,3 \pm 0,5$ |
| (CXLI) | CH_3 | C_6H_{13} | 1,23 | 1,64 | $8,4 \pm 0,5$ |
| (CXLIi) | C_6H_5 | C_2H_5 | 1,38 | 3,10 | $11,5 \pm 0,5$ |

* Предэкспоненциальный множитель.

но, фактором, определяющим реакционную способность циклических ацеталей, независимо от их строения, является наличие двух атомов кислорода в α -положении к разрываемой углерод-кислородной связи [1].

Циклические кетали первично-вторичных гликолей — 2,2-диалкил-4-метил-1,3-диоксацикланы под действием радикальных инициаторов превращаются в карбонилсодержащие соединения с распадом цикла по двум углерод-кислородным связям [17, 42]:



$$n = 0, 1, 2$$

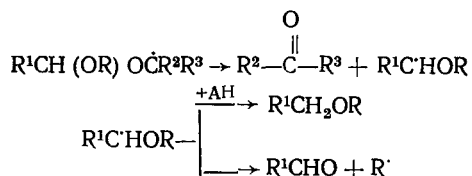
Здесь реакционным центром является метиновая группа, смежная с одним атомом кислорода. Реакционная способность кеталей, так же как и ацеталей, определяется размером цикла, наличием заместителей, способствующих гомолизу углерод-водородной связи $C(4)-H$ и активностью радикалов, ведущих цепь.

В результате изучения кинетических закономерностей гомолитических превращений 1,1-диалкоксиалканов [22—27] установлено, что по активности они располагаются в следующий ряд: диэтоксиметан < 1,1-диэтоксипетан < 1,1-диэтоксифенилметан (табл. 11). Следовательно, группы, способные делокализовать неспаренный электрон и тем самым стабилизировать промежуточный диалкоксиалкильный радикал, повышают реакционную способность ацеталей.

Показано, что активность 1,1-диалкоксиалканов в гомолитических жидкофазных превращениях мало зависит от размеров алкоксильной группы [25].

Пониженная активность 1,1-диалкоксиалканов по сравнению с 1,3-диоксацикланами объясняется большей прочностью С—Н-связей в линейных ацеталах по сравнению с циклическими, а также тем, что изменение sp^3 -гибридизации атома углерода, смежного с двумя атомами кислорода, на sp^2 -состояние более выгодно для циклических систем [24, 25].

В [25] показано, что образование карбонильных соединений и простых эфиров в ходе гомолитических жидкофазных превращений характерно для производных высших алифатических спиртов. Для них скорости накопления карбонильных соединений в 2—3 раза, а скорости образования простых эфиров в 8—10 раз ниже скоростей образования сложных эфиров. Образование простых эфиров и карбонилсодержащих соединений происходит в результате одно- и двухступенчатой реакций фрагментации моноалкоксиалкильных радикалов:



При переходе от производных первичных спиртов к производным вторичных имеет место падение селективности образования сложных эфиров [24—26], что связано с уменьшением разницы в реакционной способности С—Н-связей, смежных с одним или с двумя атомами кислорода. Показано [24—26], что разность энергий активации разрыва алкильными радикалами С—Н-связей, смежных с одним или с двумя гетероатомами, составляет 1,0—2,5 ккал/моль.

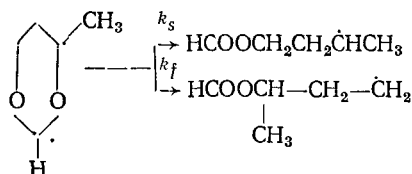
Скорость накопления простых эфиров $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OR}$ в 3—6 раз меньше скорости образования карбонильных соединений $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{H}$; это свидетельствует о том, что скорость мономолекулярного распада моноалкоксиалкильных радикалов превышает скорость отрыва атома водорода от молекулы субстрата [24].

При иницировании превращений 1,1-диалкоксиалканов (XLIX), (CXLI) фотохимическим разложением перекиси *трет*-бутила (при 20°) также наблюдается образование сложных эфиров [43]. Однако скорость их накопления при этом намного ниже скорости иницирования и в широком интервале значений не зависит от концентрации субстрата [43]. В этих условиях обрыв цепей происходит в основном на диалкоксиалкильных радикалах, и лимитирующей стадией является фрагментация последних. Найдено значение константы скорости перегруппировки (при 20°) диалкоксиалкильных радикалов $\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{OR})_2$, где $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, включающих первичные алкоксильные заместители: $k_2 \sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ [24, 43].

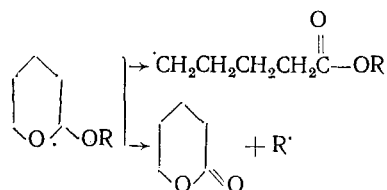
Влияние высокого давления на кинетику и механизм гомолитических превращений ацеталей в сложные эфиры изучалось в работах [11, 27, 30, 44—47]. Как показано в [11, 44], в случае изомеризации 2-изопропил-1,3-диоксолана (LXXVII) с ростом давления величина кинетического параметра $k_3/k_4^{1/2}$ практически не изменяется. Это связано с тем, что реакции отрыва атома водорода первичными алкильными радикалами с увеличением давления ускоряются незначительно (для вторичных и третичных радикалов этот эффект более характерен [48]), в то время как рекомбинация, определяющаяся скоростью взаимодействия радикалов в клетке, может при этом усиливаться [44].

При изомеризации 4-метил-1,3-диоксана (CXXXV) цепь ведут в основном вторичные алкильные радикалы и, как показано в [11, 45], при

увеличении давления до 7500 атм величина $k_3/k_4^{1/2}$ возрастает в 2,0—2,5 раза. С ростом давления селективность реакции образования эфира нормального строения при изомеризации 4-метил-1,3-диоксолана увеличивается. Это объясняется тем, что переходное состояние при образовании вторичного алкильного радикала ближе по координате реакций к начальному состоянию, чем при образовании первичного алкильного радикала.

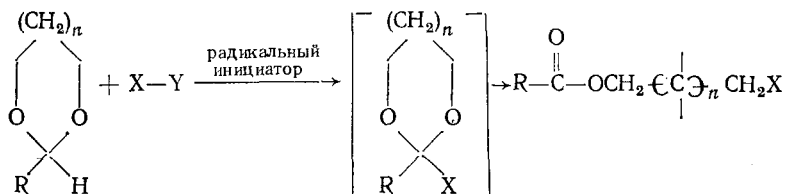


Разница объемных эффектов активации (ΔV_{sf}^\ddagger) стадии перегруппировки 4-метил-1,3-диокса-2-циклогексильного радикала в первичный и вторичный ацилоксиалкильные радикалы невелика и составляет ~ 3 см³/моль [45]. Более заметно давление влияет на направленность гомолитических превращений 2-алкокситетрагидропиранов [30, 46, 47], причем с ростом давления доля δ -валеролактона относительно эфира возрастает. Это объяснено в [30, 46] тем, что рост давления замедляет перегруппировку по обоим направлениям, но в большей степени снижает константу скорости раскрытия тетрагидропиранового кольца



В ходе превращений 1,1-диалкоксиалканов (LXI) и (LXIV) [27] в сложные эфиры с ростом давления отношение скоростей образования изобутилацетата и изобутилформиата возрастает, что определяется различием в реакционной способности вторичной и третичной углерод-водородных связей в (LXI) и (LXIV) по отношению и к гомолитическому разрыву. Это хорошо согласуется с данными о том, что с ростом давления в большей степени ускоряется реакция, которая быстрее протекает и при нормальных условиях [49, 50].

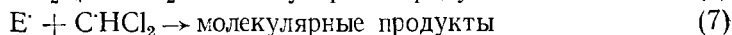
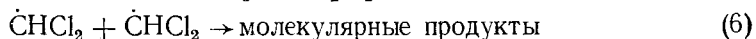
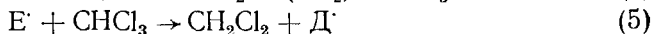
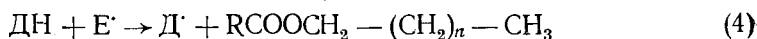
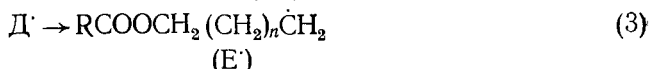
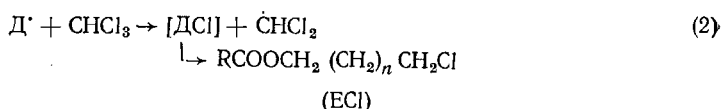
В литературе [1, 38, 51—56] имеются многочисленные сведения о том, что 1,3-диоксацикланы под действием радикальных инициаторов в присутствии галогенирующих агентов X—Y (хлор, N-бромсукцинимид, полигалогеналканы) превращаются в соответствующие галогенэфиры карбоновых кислот:



Образование последних, как показано в [1, 51—53], происходит через циклический малоустойчивый [53] диалкоксиалкилгалогенид, который быстро изомеризуется в соответствующие галогенсодержащие сложные эфиры.

Изомеризация диалкоксиалкилгалогенида протекает как внутримолекулярное нуклеофильное замещение в результате атаки аниона X^- по атому углерода, соединенному с одним атомом кислорода. В работе [5] показано, что сенсibilизированный бензофеноном фотолиз оптически активного 2-фенил-4-пентил-1,3-диоксолана в присутствии $CFCl_3$ приводит к 2-ацетоксихлор-1-фенилэтану с полной инверсией конфигурации.

В работах [38, 54—57] указывается, что при проведении гомолитической изомеризации 1,3-диоксацикланов в среде галогеналканов (CCl_4 , $CHCl_3$, CCl_3Br , $CHCl_2$ и т. д.) наряду с образованием сложных эфиров образуются галогенэфиры карбоновых кислот. Показано [54], что образование последних связано с передачей цепи на галогеналкан. Изучение кинетики накопления хлорэфиров в среде $CHCl_3$ позволило авторам работ [38, 55—57] предложить следующий механизм их образования:



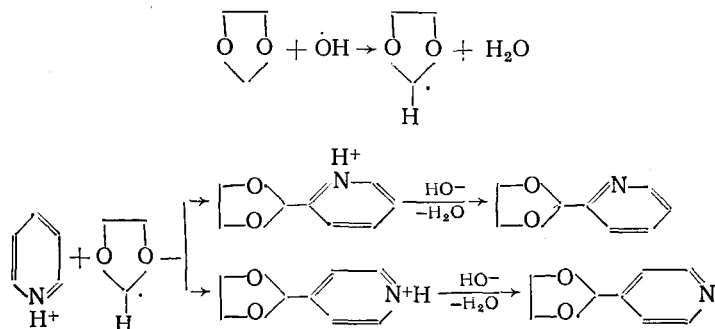
Образующийся циклический диалкоксиалкильный радикал расходуется в системе по двум направлениям: в бимолекулярной реакции отрыва атома хлора от $CHCl_3$ с образованием малоустойчивого [53] 2-хлор-1,3-диоксациклана DCl , мономолекулярно превращающегося в условиях реакции в хлорэфир, и реакции мономолекулярной перегруппировки (3) в линейные ацилоксиалкильные радикалы, которые далее отрывают атом хлора от хлороформа (5) и дают соответствующий хлорэфир. Как следует из [38], в зависимости от температуры реакции меняется вклад реакций (2) и (5) в кинетику накопления хлорэфира. При 130° (инициатор — перекись *трет*-бутила) хлорэфир накапливается как по реакции (2), так и по реакции (5), в то время как при 80° (инициатор — перекись бензоила) реакция (2) является основным путем образования EC ; сложные эфиры при этом не найдены [38].

Как показано в [38], лимитирующей стадией процесса является разрыв углерод-водородной связи дихлорметильным радикалом. Обрыв цепи происходит на дихлорметильных радикалах. Реакционная способность 1,3-диоксацикланов в реакции перехода в хлорэфиры изучалась в [38, 55—57]. Значения кинетического параметра $k_3/k_4^{1/2}$, характеризующие активность при 80° ацеталей по отношению к дихлорметильному радикалу, показывают [38], что она сравнима с реакционной способностью ацеталей только при 120 — 130° в реакции с алкильными радикалами. Повышенная реакционная способность дихлорметильных радикалов объяснена в [38] тем, что прочность $C-H$ -связи в хлористом метиле на $1,5$ — $2,0$ ккал/моль выше, чем в метильной группе углерода нормального строения [58, 59]. Природа заместителя мало влияет на прочность разрываемой углерод-водородной $C(2)-H$ связи.

Полностью совпадающие с этими выводами результаты получены при изучении перехода 1,3-диоксацикланов в хлорэфиры в присутствии 1,1,1-

трихлорэтана. Показано, что дихлорметильный и 1,1-дихлорэтильный радикалы одинаково склонны к отрыву атома водорода. Проведение реакции в присутствии двух галогенирующих агентов [60] (например, CCl_4 —N-бромсукцинимид или CCl_4 — CCl_3Br) приводит к параллельному образованию бром- и хлорэфиров. Преимущественно образуются бромэфиры, что объясняется [60] меньшей прочностью связи по сравнению со связью C—Cl .

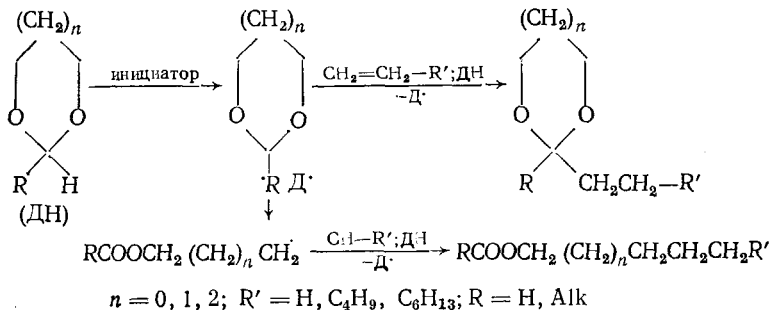
В работе [61] показано, что атом водорода, находящийся между двумя атомами кислорода в молекуле 1,3-диоксолана, может быть замещен на пиридиновый остаток. Так, при взаимодействии протонированного пиридина с 1,3-диоксоланом в присутствии системы $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, являющейся источником гидроксильных радикалов, образуются 2-(1,3-диокса-2-циклопентил)- и 4-(1,3-диокса-2-циклопентил)пиридины.



Преимущественно образуется 2-изомер, что в целом характерно для реакций гомолитического замещения протонированных гетероароматических оснований под действием нуклеофильных углерод-центрированных радикалов.

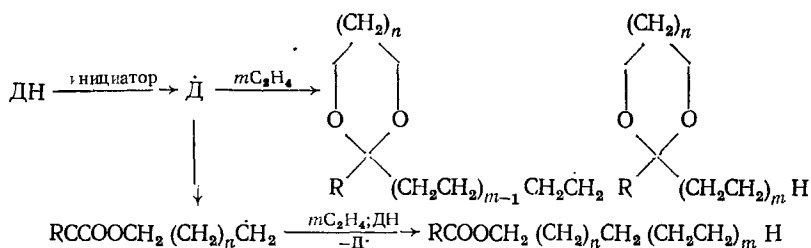
V. РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ К ТЕРМИНАЛЬНЫМ ОЛЕФИНАМ

В работах [62—70] показано, что присоединение 1,3-диоксацикланов к терминальным олефиновым углеводородам (гексен, октен, этилен) приводит к образованию соответствующих 2-алкилпроизводных 1,3-диоксацикланов и сложных эфиров. Образование продуктов присоединения представляют [61—64] следующей схемой:



Как показано в [41, 61], соотношение продуктов линейного и циклического строения зависит от температуры реакции и особенностей строения 1,3-диоксациклана. При температурах ниже 50° основными продуктами реакции являются 2-алкил-1,3-диоксацикланы. С увеличением температуры выход сложных эфиров возрастает. С увеличением размера цикла также растет выход продуктов ряда сложных эфиров, что

объясняется [61] увеличением скорости мономолекулярной перегруппировки диалкоксиалкильных радикалов при переходе от пяти- к семи-звенным циклам [11, 13]. При переходе от формалей к ацеталам выход циклических продуктов возрастает, что, как показано в [61, 62], связано с меньшей скоростью мономолекулярной перегруппировки третичных диалкоксициклоалкильных радикалов по сравнению с вторичными [11, 13, 41]. Заместители, способные делокализовать неспаренный электрон во втором положении 1,3-диоксациклана, несколько увеличивают выход 2-алкил-1,3-ди-оксацикланов [61]. При радикальной теломеризации этилена циклическими ацеталами (50—150°) идентифицированы два ряда продуктов: сложноэфирные теломергомологи и 2-алкил-1,3-диоксацикланы [65—70]. Авторы работ [65—70] предложили следующий механизм образования указанных продуктов реакции:

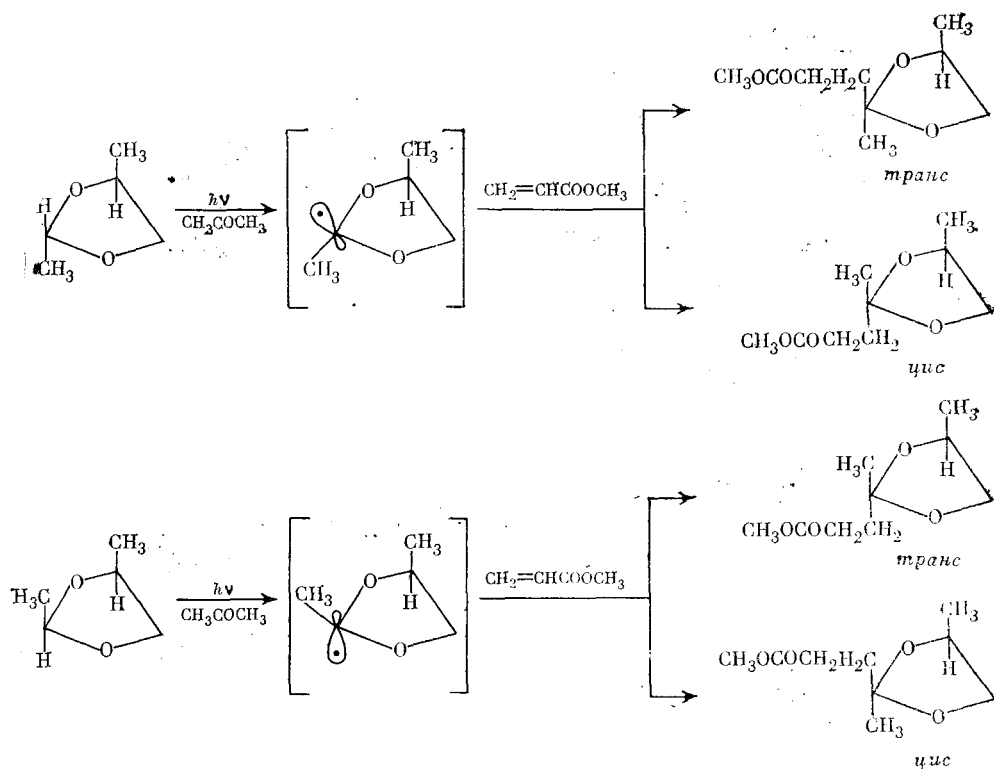


Образующийся циклический диалкоксиалкильный радикал присоединяется к этилену либо дает линейный ацилоксиалкильный радикал за счет внутримолекулярного превращения. Последний присоединяется к этилену с образованием сложных эфиров. Найденные в работах [65—68] частные константы передачи цепи ($C_n \approx 0,1—0,3$) характеризуют 1,3-диоксацикланы как телогены средней активности. Независимость величины C_n от числа присоединившихся мономерных звеньев растущего радикала T_n свидетельствует об отсутствии полярного воздействия 1,3-диоксацикланового заместителя.

В работах [65, 69] показано, что теломеризация пятичленного циклического формала — 1,3-диоксолана сопровождается образованием нового ряда продуктов 2-бутил-2-алкил-1,3-диоксоланов, что объясняется [69] перегруппировкой растущего радикала T_n ($n=2$) с 1,5-миграцией атома водорода. Возможность такого перехода обеспечивается за счет ненапряженного переходного состояния, имеющего структуру шести-членного цикла [65, 69].

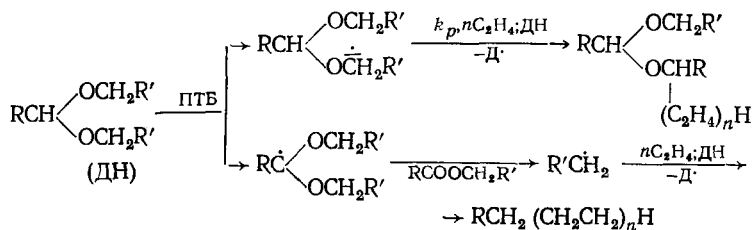
Радикальная теломеризация этилена 2,4-диметил-1,3-диоксаном (VI) (50°, дициклогексилпероксидкарбонат) приводит к образованию стереоизомерных 2,4-диметил-2-алкил-1,3-диоксанов [71]. Преимущественно образуются изомеры с аксиально-экваториальным расположением метильных групп. Предполагается [71], что этот эффект может быть обусловлен экранирующим действием аксиальных атомов Н(1)—Н(6) или неплоским строением [11, 14, 23] 2,4-диметил-1,3-диокса-2-циклогексильного радикала (XX).

В работе [72] показано, что теломеризация этилена 4-метил-1,3-диоксоланом (80°, перекись бензоила) также приводит к преимущественному образованию *транс*-4-метил-2-алкил-1,3-диоксоланов, что объяснено в работе [72] с тех же позиций [71]. При фотохимическом присоединении *цис*- или *транс*-2,4-диметил-1,3-диоксолана к метилакрилату (при —78°С) образуется смесь геометрических изомеров, причем из *транс*-изомера образуется большее количество продукта с *транс*-расположением метильных групп, а из *цис*-изомера — с *цис*-расположением [73].



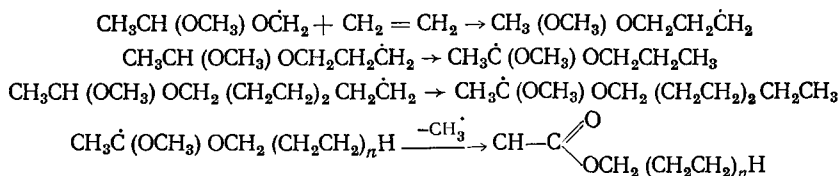
По мнению авторов [73], такое стереоселективное присоединение метилакрилата связано с пирамидальным строением 2,4-диметил-1,3-диокса-2-циклопентильного радикала, который в условиях реакции (-78°C) частично сохраняет структуру исходного соединения. С увеличением температуры реакции выше 20°C преимущественно образуется изомер с *цис*-расположением метильных групп. По-видимому, с увеличением температуры инверсия пирамиды трехвалентного атома углерода протекает легко и стереоселективность присоединения определяется наличием метильной группы в четвертом положении.

Продуктами радикальной теломеризации этилена 1,1-диалкоксиалканами [74—77] являются несимметричные линейные ацетали, образующиеся в результате присоединения моноалкоксиалкильных радикалов к этилену; кроме того, образуются сложные эфиры и предельные углеводороды. Последние возникают в результате присоединения продуктов фрагментации 1,1-диалкоксиалканов к этилену. Теломеризация этилена 1,1-диалкоксиалканами, инициируемая перекисью *трет*-бутила, описывается [74—77] следующей схемой:

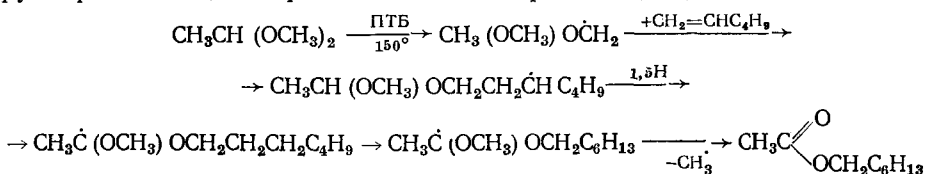


Продукты присоединения диалкоксиалкильных радикалов к этилену не обнаружены; это связано с тем, что линейные диалкоксиалкильные радикалы мало устойчивы [13]. Уже при 20° они мономолекулярно распадаются с образованием эфиров и алкильных радикалов [9, 23, 76, 77].

Процесс радикальной теломеризации этилена 1,1-диалкоксиалканами охарактеризован [76, 77] частными константами передачи цепи $C_n = k_n/k_p$; например, для диэтоксиметана эти константы имеют следующие значения: $C_1 = 0,18 \pm 0,02$; $C_2 = 0,19 \pm 0,02$; $C_3 = 0,19 \pm 0,02$ [76]. Отсюда следует, что линейные ацетали являются сравнительно малоэффективными переносчиками цепи реакции и относятся к телогенам средней активности. Величина C_n не зависит от числа мономерных звеньев (n); таким образом, отсутствует полярное влияние ацетального радикала на передачу цепи [76]. В случае теломеризации этилена 1,1-диметоксиметаном наряду с образованием несимметричных линейных ацеталей идентифицированы пропил- и гептилацетаты ($n=1, 3$), причем амилацетат ($n=2$) в реакционной смеси не обнаружен [76, 77]. Избирательное образование пропил- и гептилацетатов авторы [76, 77] объясняют новым для данной реакции процессом перегруппировки первого ($n=1$) и третьего ($n=3$) растущих радикалов с 1,5- и 1,9-миграцией атома водорода



Радикальное присоединение гексана-1 к 1,1-диметоксиметану, инициируемое термическим распадом ПТБ (150°), также сопровождается перегруппировкой с 1,5-миграцией атома водорода [76, 77]:



Легкость, с которой происходит 1,5-миграция атома водорода, связана с тем, что переходное состояние такой реакции не напряжено и по своей геометрии сходно с циклогексановым кольцом.

* *
*

В целом отмеченные особенности гомолитических жидкофазных реакций циклических, линейных ацеталей и родственных соединений обусловлены наличием углерод-водородных связей, активированных атомами кислорода. Селективность образования диалкоксиалкильных радикалов, их реакционная способность по отношению к различным реагентам главным образом определяют скорость и направление превращений ацеталей в растворе.

Приведенные и рассмотренные сведения о гомолитических превращениях ацеталей в растворе демонстрируют перспективность подобных реакций для генерации замещенных углеродцентрированных радикалов и их использования в органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманкулов Д. Л., Злотский С. С. Химия гетероцикл. соед., 1977, с. 1011.
2. Dobbs A. J., Gilbert B. C., Norman R. O. C. J. Chem. Soc. A, 1971, с. 124.
3. Beckwith A. L. J., Tindal P. K. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2099.
4. Beckwith A. L. J., Tomas C. B. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1973, p. 861.
5. Hartgerink J. W., van der Laan L. C. I., Engberts J. B. F. N., Devoer I. H. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 4323.
6. Зорин В. В., Злотский С. С., Ильясов А. В., Рахманкулов Д. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 690.
7. Зорин В. В., Злотский С. С., Ильясов А. В., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2430.
8. Зорин В. В., Злотский С. С., Шувалов В. Ф., Моравский А. П., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 106.
9. Зорин В. В., Шувалов В. Ф., Моравский Я. П., Злотский С. С., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1979, т. 246, с. 1144.
10. Dixon W. T., Norman R. O. C. J. Chem. Soc., 1963, p. 3119.
11. Зорин В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: БФАН СССР, 1977.
12. Perkins M. J., Roberts B. P. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1975, p. 77.
13. Наймушин А. И., Зорин В. В., Злотский С. С., Караханов Р. А., Рахманкулов Д. Л. ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 654.
14. Шувалов В. Ф., Моравский Я. П. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 870.
15. Батырбаев Н. А., Калашиников С. М., Зорин В. В., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 174.
16. Батырбаев Н. А., Пастушенко Е. В., Зорин В. В., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1979, т. 52, с. 1145.
17. Кравец Э. Х. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: ИрГУ, 1976.
18. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1980, т. 53, с. 1338.
19. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 822.
20. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. общ. химии, в печати.
21. Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Имашев У. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1594.
22. Kuhn Z. P., Wellman C. J. Org. Chem., 1957, v. 22, p. 744.
23. Huges E. S., Wang D. T. Ibid., 1964, v. 29, p. 2720.
24. Имашев У. Б., Глухова С. С., Калашиников С. М., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 598.
25. Калашиников С. М., Имашев У. Б., Глухова С. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 1639.
26. Калашиников С. М., Имашев У. Б., Глухова С. С., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1810.
27. Имашев У. Б., Зорин В. В., Калашиников С. М., Злотский С. С., Жулин В. М., Рахманкулов Д. Л. ДАН СССР, 1978, т. 242, с. 140.
28. Рахманкулов Д. Л., Мартемьянов В. С., Злотский С. С., Исагулянич В. И. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 275.
29. Кравец Э. Х., Злотский С. С., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 913.
30. Пастушенко Е. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Уфа: БФАН СССР, 1978.
31. Пастушенко Е. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1409.
32. Пастушенко Е. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 592.
33. Рюхардт Х. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 2014.
34. Rüchardt Ch. Angew. Chem, Int. Ed. Eng., 1970, с. 9, p. 830.
35. Кравец Э. Х., Злотский С. С., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л. Химия гетероцикл. соед., 1976, с. 1171.
36. Костюкевич Л. Л., Злотский С. С., Кравец Э. Х., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2124.
37. Кравец Э. Х., Злотский С. С., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л., Паушкин Я. М. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 639.
38. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2614.
39. Батырбаев Н. А., Бутырова Т. Б., Зорин В. В., Камалов Г. Л., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Богатский А. Б., Имашев У. Б. ДАН СССР, 1979, т. 249, с. 617.
40. Huysen E. S., Garsia Z. J. Org. Chem., 1962, v. 27, p. 2716.
41. Зорин В. В., Злотский С. С., Наянов В. П., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 1131.

42. Кравец Э. Х., Злотский С. С., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л. ДАН СССР, 1976, т. 229, с. 381.
43. Калашиников С. М., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1979, т. 246, с. 1399.
44. Ботников М. Я., Злотский С. С., Зорин В. В., Кравец Э. Х., Рахманкулов Д. Л., Жулин В. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 690.
45. Зорин В. В., Злотский С. С., Ботников М. Я., Жулин В. М., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 875.
46. Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Сыркин А. М. В кн.: Химия и технология 1,3-диоксациклов. Итоги науки и техники, сер. Технология органических веществ. Т. 5, М.: Химия, 1979, с. 287.
47. Пастушенко Е. В., Ботников М. Я., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Жулин В. М., Имашев У. Б. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 453.
48. Гоникберг М. Г. В кн.: Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Химия, с. 426.
49. Рубинштейн Б. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1976.
50. Миллявский И. Х. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1976.
51. Узикова В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: БГУ, 1975.
52. Schuren I. Tetrahedron Letters, 1968, v. 54, p. 5613.
53. Cross H., Freibergand J., Costisella B. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 1250.
54. Brugh J., McCarthy W. Tetrahedron Letters, 1966, v. 13, p. 1351.
55. Самирханов Ш. М., Злотский С. С., Мартемьянов В. С., Рахманкулов Д. Л. ДАН СССР, 1977, т. 223, с. 168.
56. Самирханов Ш. М., Злотский С. С., Кравец Э. Х., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, т. 50, с. 1171.
57. Самирханов Ш. М., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 935.
58. Katz M., Rajbenbach L. Int. J. Chem. Kinetics, 1975, v. 7, p. 785.
59. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. В кн.: Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 63.
60. Самирханов Ш. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: БФАН СССР, 1979.
61. Борисова И. А., Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Химия гетероцикл. соед., 1979, с. 990.
62. Наянов В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: БГУ, 1976.
63. Elad D., Rosental J. Chem. Commun., 1966, v. 19, p. 684.
64. Rosental J., Elad D. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 805.
65. Наянов В. П., Зорин В. В., Злотский С. С., Терентьев А. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 2496.
66. Наянов В. П., Зорин В. В., Злотский С. С., Терентьев А. Б. Там же, 1975, т. 48, с. 2773.
67. Наянов В. П., Зорин В. В., Злотский С. С., Терентьев А. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1396.
68. Наянов В. П., Рахманкулов Д. Л., Злотский С. С., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 594.
69. Наянов В. Н., Зорин В. В., Терентьев А. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 461.
70. Злотский С. С., Зорин В. В., Узикова В. Н., Терентьев А. Б., Рахманкулов Д. Л. Тез. докл. II Всесоюз. симп. по органическому синтезу. М., 1976, с. 42.
71. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 2372.
72. Зорин В. В., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1978, т. 14, с. 208.
73. Koyashi S. O., Simamura O. Chem. Letters, Japan, 1973, p. 695.
74. Сафиев О. Г., Имашев У. Б., Злотский С. С., Рахманкулов Д. Л., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2786.
75. Сафиев О. Г., Зорин В. В., Имашев У. Б., Злотский С. С., Терентьев А. Б., Рахманкулов Д. Л. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1551.
76. Сафиев О. Г., Зорин В. В., Имашев У. Б., Злотский С. С., Терентьев А. Б., Рахманкулов Д. Л. Там же, 1980, т. 16, с. 1388.
77. Сафиев О. Г., Имашев У. Б., Терентьев А. Б. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2499.

Уфимский нефтяной институт